

DERWENT-ACC-NO: 2005-126517

DERWENT-WEEK: 200735

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Single crystal magnesium oxide nanotube, used as functional material for temperature sensing element, contains gallium included in magnesium oxide nanotube

PATENT-ASSIGNEE: DOKURITSU GYOSEI HOJIN BUSSHITSU ZAIRYO[DOKUN]

PRIORITY-DATA: 2003JP-0186610 (June 30, 2003)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3918059 B2	May 23, 2007	N/A	007	C01F 005/00
JP 2005022880 A	January 27, 2005	N/A	007	C01F 005/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 3918059B2	N/A	2003JP-0186610	June 30, 2003
JP 3918059B2	Previous Publ.	JP2005022880	N/A
JP2005022880A	N/A	2003JP-0186610	June 30, 2003

INT-CL (IPC): B82B001/00, B82B003/00, C01F005/00, C01F005/04, C30B029/00, C30B029/62, C30B029/66

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2005022880A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A single crystal magnesium oxide nanotube contains gallium included in the magnesium oxide nanotube.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

(1) manufacture of single crystal magnesium oxide nanotube containing gallium,

involves heating gallium oxide and magnesium with a vacuum heating furnace; and

(2) temperature sensing element having a hollow portion in single crystal magnesium oxide nanotube with an opposing columnar gallium inclusion portion. Temperature sensing is enabled with change by temperature of length of hollow portion.

USE - Functional material for temperature sensing element (claimed) and nano thermometer.

ADVANTAGE - The temperature sensing element utilizing the single crystal magnesium oxide nanotube effectively performs temperature measurement change of length of hollow portion of columnar gallium included in the magnesium oxide nanotube of single crystal.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

TITLE-TERMS: SINGLE CRYSTAL MAGNESIUM OXIDE FUNCTION  
MATERIAL TEMPERATURE SENSE  
ELEMENT CONTAIN GALLIUM MAGNESIUM OXIDE

DERWENT-CLASS: E33 L03 Q68 S03 U11 U12

CPI-CODES: E34-B01; E35-F; L03-E05A;

EPI-CODES: S03-B01C; S03-H02B; U11-C01J6; U12-E01B2;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A212 A331 A940 C108 C730 C801 C802 C803 C804 C805  
C807 M411 M781 M904 M905 Q454 R032

Markush Compounds

200149-21601-K 200149-21601-U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2005-041882

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2005-109170

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-22880

(P2005-22880A)

(43) 公開日 平成17年1月27日 (2005.1.27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C 0 1 F 5/04

C 0 1 F 5/04

4 G 0 7 6

B 8 2 B 1/00

B 8 2 B 1/00

4 G 0 7 7

B 8 2 B 3/00

B 8 2 B 3/00

C 3 0 B 29/62

C 3 0 B 29/62

A

C 3 0 B 29/66

C 3 0 B 29/66

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-186610 (P2003-186610)

(22) 出願日 平成15年6月30日 (2003.6.30)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 板東 義雄

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 ユバオ・リ

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料研究機構内

F ターム (参考) 4G076 AA02 AA30 AB16 BA09 BB01

BD02 BH01 CA07 CA25 CA34

DA30

4G077 AA03 AB09 BB02 CA04 HA04

JA01 JB07

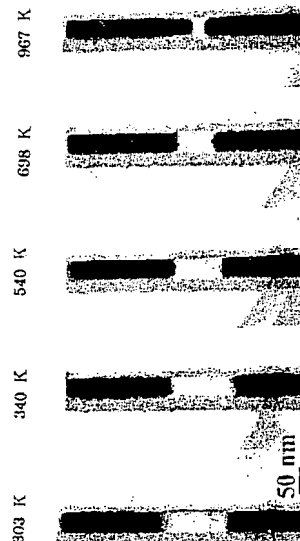
(54) 【発明の名称】 ガリウムが内含された単結晶酸化マグネシウムナノチューブとその製造方法ならびにそれを用いた温度感知素子

## (57) 【要約】

【課題】 機能性材料として有用な、金属が内含された単結晶酸化マグネシウムナノチューブとその製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化ガリウムとマグネシウムを真空中で高温に加熱することにより、中空部とともに柱状のガリウムが内含された単結晶の酸化マグネシウムナノチューブを提供し、このものを温度感知素子とする。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸化マグネシウムのナノチューブにガリウムが内含されていることを特徴とする単結晶酸化マグネシウムナノチューブ。

## 【請求項 2】

酸化マグネシウムのナノチューブは、その両端が閉口していることを特徴とする請求項 1 の単結晶酸化マグネシウムナノチューブ。

## 【請求項 3】

酸化マグネシウムのナノチューブは、その長さが 1 ～ 10 マイクロメートル、外径が 30 ～ 100 ナノメートル、内径が 20 ～ 60 ナノメートルであることを特徴とする請求項 1 または 2 の単結晶酸化マグネシウムナノチューブ。 10

## 【請求項 4】

酸化マグネシウムのナノチューブは、柱状ガリウム内含部とともに中空部を有していることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかの単結晶酸化マグネシウムナノチューブ。

## 【請求項 5】

酸化ガリウムとマグネシウムを真空加熱炉で加熱することを特徴とするガリウムが内含された単結晶酸化マグネシウムナノチューブの製造方法。

## 【請求項 6】

縦型高周波誘導加熱炉を使用することを特徴とする請求項 5 に記載の単結晶酸化マグネシウムナノチューブの製造方法。 20

## 【請求項 7】

酸化ガリウムとマグネシウムの重量比が 1 ～ 3 : 1 であることを特徴とする請求項 5 または 6 の単結晶酸化マグネシウムナノチューブの製造方法。

## 【請求項 8】

酸化ガリウムを 1300℃ ～ 1400℃ の温度範囲で、マグネシウムを 850 ～ 950℃ の温度範囲で加熱することを特徴とする請求項 5 ないし 7 のいずれかの単結晶酸化マグネシウムナノチューブの製造方法。

## 【請求項 9】

対向する柱状ガリウム内含部とともにその間の中空部を単結晶酸化マグネシウムナノチューブ内に有し、中空部の長さの温度による変化をもって温度感知可能としたことを特徴とする温度感知素子。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、ガリウムが内含された単結晶の酸化マグネシウムナノチューブとその製造方法ならびにそれを用いた温度感知素子に関するものである。

## 【0002】

さらに詳しくは、この出願の発明は、ガリウムを内含した単結晶酸化マグネシウムナノチューブとその製造方法ならびにこの単結晶酸化マグネシウムナノチューブをマイクロメートルサイズ以下の環境において使用できる新規なナノサイズの温度感知素子に関するものである。 40

## 【0003】

## 【従来の技術】

カーボンナノチューブの発見以来、ナノサイズ構造体に関する研究は種々なされており、各分野への応用が期待されている。特に、多機能な酸化物ナノチューブに関しては数多くの研究が進められており、近年では酸化物ナノチューブに関する多くの合成法が提案されている。この酸化物ナノチューブを合成する方法としては、一般に鋳型を用いる方法が採用されているが、この鋳型を用いる方法は通常両端が開口した多結晶体のナノチューブが生成するとされている。

## 【0004】

50

また、機械的強度が大きいナノ構造物を作るためには単結晶体の方がよいことも一般に知られている（たとえば、文献1、2参照）。

【0005】

このような酸化物ナノチューブはカーボンナノチューブに比較していくつかの利点を有しているが、チューブの中に金属を内含させるということにおいては、酸化物ナノチューブの場合はカーボンナノチューブに比べてその検討があまり進んでいない。

【0006】

【文献】

文献1：E. W. Wong、ほか、Science、277巻、1971頁、1997年。

10

文献2：M. M. J. Treacy、ほか、Nature、381巻、678頁、1996年。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況において、この出願の発明者らは素材として酸化マグネシウムに着目し、この酸化マグネシウムのナノチューブと、このナノチューブ構造体に金属を内含させることについて検討を進めてきた。

【0008】

それというのも、酸化マグネシウムは、熱電対や毛細管の保護ケース、高温炉の裏張り、アルミニウム、銅、銀のような金属を融解するためのるつぼ等に広く用いられている汎用性の金属であって、酸化マグネシウムを用いたナノチューブ構造体、特に金属を内含したナノチューブの実現によって、機能性材料としての新しい展開が可能になるからである。

20

【0009】

この出願の発明は、このようなことから、金属を内含する新規な酸化マグネシウムナノチューブとその製造方法を提供し、また、その温度感知素子への応用についても提案することを課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するための手段として、第1には、酸化マグネシウムのナノチューブにガリウムが内含されている単結晶酸化マグネシウムナノチューブを提供し、第2には、酸化マグネシウムのナノチューブは、その両端が閉口している上記の単結晶酸化マグネシウムナノチューブを、また、第3には、酸化マグネシウムのナノチューブは、その長さが1～10マイクロメートル、外径が30～100ナノメートル、内径が20～60ナノメートルである上記の単結晶酸化マグネシウムナノチューブを提供する。

30

【0011】

また、この出願の発明は、第4には、上記の単結晶酸化マグネシウムのナノチューブは、柱状ガリウム内含部とともに中空部を有していることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかの単結晶酸化マグネシウムナノチューブを提供する。

【0012】

そして、この出願の発明は、第5には、酸化ガリウムとマグネシウムを真空加熱炉で加熱することを特徴とするガリウムが内含された単結晶酸化マグネシウムナノチューブの製造方法を提供し、第6には、縦型高周波誘導加熱炉を使用する上記の単結晶酸化マグネシウムナノチューブの製造方法を、また、第7には、酸化ガリウムとマグネシウムの重量比が1～3：1である上記の単結晶酸化マグネシウムナノチューブの製造方法を、そして、第8には、酸化ガリウムを1300℃～1400℃の温度範囲で、マグネシウムを850～950℃の温度範囲で加熱する上記の単結晶酸化マグネシウムナノチューブの製造方法を提供する。

40

【0013】

さらにこの出願の発明は、第9には、対向する柱状ガリウム内含部とともにその間の中空部を単結晶酸化マグネシウムナノチューブ内に有し、中空部の長さの温度による変化をも

50

って温度感知可能としたことを特徴とする温度感知素子を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0015】

なによりも強調されることは、この出願の発明が提供するナノチューブ構造体は、酸化マグネシウムのナノチューブにガリウム (Ga) が内含されている単結晶酸化マグネシウムナノチューブであることを特徴としていることである。そして、この場合の単結晶酸化マグネシウムナノチューブについては、その両端が閉口しているものや、柱状ガリウム内含部とともに中空部を有しているものも提供される。

10

【0016】

より具体的形態としてその大きさについて例示すると、この出願の発明によって提供されるガリウム内含の単結晶酸化マグネシウムナノチューブとしては、長さが1~10マイクロメートル、外径が30~100ナノメートル、内径が20~60ナノメートルの範囲のものが代表例の一つとして示される。

【0017】

このようなガリウムが内含された単結晶の酸化マグネシウムナノチューブは、この出願の発明の製造方法として、酸化ガリウムとマグネシウムを真空加熱炉で加熱することによって製造されるが、この真空加熱炉における真空の程度は減圧度  $10^{-1} \sim 10^{-5}$  Torr の範囲が好適である。この際の出発物質として使用する酸化ガリウムとマグネシウムの重量比は1~3:1の時が最も良好な収率を得ることができる。そして、酸化ガリウムおよびマグネシウムの加熱温度はそれぞれ、1300~1400℃および856~950℃の範囲が好適である。この温度範囲より温度が高くと、反応が早すぎて制御するのが困難になり、また、この温度範囲よりも温度が低いと反応が起こらないか、反応がきわめて遅くなり収率の低下を生じる。

20

【0018】

また、反応時間は1時間程度が好ましく、これ以上反応させても収率は向上せず、また、1時間よりも少ないと、反応が完全には終了しない。

【0019】

真空加熱装置としては縦型高周波誘導加熱炉を用いることが簡便であり望ましい。加熱終了後には白色粉末の生成物が得られるが、この白色の粉末状の生成物が柱状のガリウムが内含された単結晶の酸化マグネシウムナノチューブである。生成物は、通常、その大部分はナノチューブの両端が閉口している。そして、柱状ガリウムが連続して内含されているのではなく、途中に中空部を有する不連続な充填構造を有するものが多く見出される。

30

【0020】

この出願の発明では、この中空部を有する不連続な充填構造ナノチューブを温度感知素子とすることも可能としている。それというのも、単結晶の酸化マグネシウムナノチューブ内の中空部の長さが温度変化とともに直線的に減少あるいは増大する現象が温度感知素子として利用可能だからである。

40

【0021】

そこで、以下に実施例を示してより詳細に説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

【0022】

【実施例】

レアメタリック社製の酸化ガリウム粉末0.8gをアルミナ製るつぼに入れ、関東化学(株)製のマグネシウム粉末0.5gをグラファイト製るつぼに入れ、マグネシウム粉末の入ったグラファイト製るつぼを縦型高周波誘導加熱炉の上部に配置し、酸化ガリウムの入ったアルミナ製るつぼを下部に配置した後、この反応系を真空 ( $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$  Torr) にして、酸化ガリウム粉末を1300~1400℃の温度範囲に、また、マ

50

グネシウム粉末を850～950℃の温度範囲にそれぞれ1時間加熱した後炉を室温に冷却した。

【0023】

マグネシウム粉末を入れたグラファイト製のつぼの表面に白色粉末の層が生成した。白色粉末の収量は50mgであった。

【0024】

この生成物はX線回折の測定結果から、格子定数4.2Åの立方晶系酸化マグネシウムであることが確認された。また、生成物は、高分解能透過型電子顕微鏡像と電子線回折の結果から断面の形状は四角形のナノチューブであり、(図1、A)、単結晶であって、このナノチューブは長さ方向および断面方向の縞の間隔は2.10Åであることが確認された(図1、B)。この間隔が2.10Åであることは立方晶系の酸化マグネシウムの{200}面の面間隔の値に相当する。

10

【0025】

X線エネルギー拡散スペクトルの測定結果から、ナノチューブはマグネシウムと酸素の原子比が1:1であるMgOからなる組成であり、充填物はガリウムであることが確認できた。

【0026】

そして、図2に示した透過型電子顕微鏡像の写真からもわかるように、ガリウムが内含された酸化マグネシウムナノチューブ内に中空部が存在するものが確認された。

【0027】

これらの測定の結果から、ナノチューブは長さが数マイクロメートルで、外径はおよそ30～100ナノメートルである。また、中空部は20～60ナノメートルの長さを有している。ナノチューブの大部分は両端が閉じている。

20

【0028】

次に、酸化マグネシウムナノチューブの中に、柱状ガリウムが二つの部分に分かれて充填され、中空部が存在するナノチューブを透過型電子顕微鏡に取り付けて、種々の温度における中空部の長さを測定した。その結果を図3に示した。

【0029】

図3から明らかなように温度が上昇すると中空部の長さが減少し、温度が下がると中空部の長さが増大することがわかる。

30

【0030】

また、この温度変化と中間部の長さを温度を横軸に、中空部の長さを縦軸にして、温度と中空部の長さの関係を整理した結果を図4に示した。図4からも中空部の長さは温度に対して直線関係にあることが理解される。

【0031】

すなわち、中空部の長さを測定することにより温度が求まり、温度感知素子として使用可能であって、30～800℃の温度範囲のナノ温度計として使用可能なことが確認された。

【0032】

【発明の効果】

この出願の発明によって、新規なナノチューブ構造体として、ガリウムが内含された単結晶酸化マグネシウムナノチューブが提供される。このものは、新しい機能性材料として有用であって、特に新しい温度感知素子がこの出願の発明によって提供される。この温度感知素子は、単結晶の酸化マグネシウムナノチューブに内含される柱状ガリウムの中空部の長さの変化を温度測定に利用するという独創的なものであり、マイクロメートルサイズ以下の環境において、広い温度範囲の温度測定に使用できる新しいナノ温度計が提供できる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】生成された酸化マグネシウムナノチューブが四角形の断面形状(A)と、長さ方向及び断面方向が等間隔(B)であることを示す透過型電子顕微鏡像の写真である。

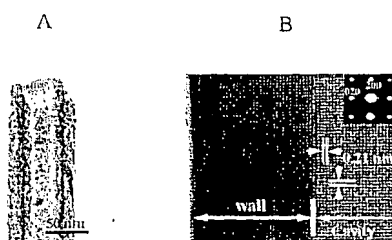
50

【図 2】中空部を有する柱状ガリウムが内含された酸化マグネシウムナノチューブの透過型電子顕微鏡像の写真である。

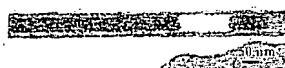
【図 3】温度の変化によって柱状ガリウムの中空部の長さが異なる様を示した酸化マグネシウムナノチューブの透過型電子顕微鏡像の写真である。

【図 4】柱状ガリウムが内含された酸化マグネシウムナノチューブの温度と中空部の長さの関係を示す図である。

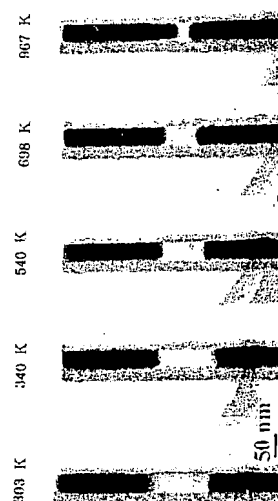
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【図 4】

